


PTO

2002/G-002
AbS**Thermoplastically deformable compositions**

Patent number: DE1193240
Publication date: 1965-05-20
Inventor: ROEHR DR HARRY; WAGNER DR KUNO
Applicant: BAYER AG
Classification:
- international:
- european: C08L59/02, C08L75/04, C08G18/56
Application number: DE1962F037435 19620727
Priority number(s): DE1962F037435 19620727

Also published as: GB1017244 (A)

Abstract not available for DE1193240

Abstract of correspondent: **GB1017244**

A thermoplastically deformable composition comprises 5 to 95% (by weight) of a polyurethane of molecular weight at least 8000 and 95 to 5% of a polyoxymethylene of molecular weight at least 4000. The polyurethanes may be produced from (a) polyesters, polyalkylene glycol ethers, polyesteramides, polythioethers or polyacetals or their graft derivatives with acrylonitrile, vinyl acetate or vinyl chloride; (b) aromatic or aliphatic polyisocyanates and (c) chain extenders such as glycols or water. They may have various terminal or internal groups, several examples being given. The polyoxymethylenes are polymers of formaldehyde or trioxane which may also have various terminal groups, e.g. hydroxyl, mercapto, ether or acyl, and internal groups from small amounts (1%) of comonomers such as cyclic acetals and 1,2-epoxides.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



AUSLEGESCHRIFT

1 193 240

Int. Cl.: C 08 g

Deutsche Kl.: 39 b - 22/04

Nummer: 1 193 240

Aktenzeichen: F 37435 IV c/39 b

Anmeldetag: 27. Juli 1962

Auslegungstag: 20. Mai 1965

1

Wie gefunden wurde, besitzen schwerlösliche, hochmolekulare Polyoxymethylene die überraschende Eigenschaft, sich in hochmolekularen Polyurethanmassen verschiedenartigen Aufbaus bei Temperaturen oberhalb 130°C zu lösen. Bei weiterer Temperatursteigerung sind sogar homogene Mischungen beliebiger Konzentrationen an den beiden Komponenten möglich und als thermoplastisch verformbare Massen brauchbar.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Modifizierung hochmolekularer Polyurethanmassen durch hochmolekulare Polyoxymethylene, und umgekehrt, die interessante, wiederholt thermoplastisch zu Formkörpern verformbare Formmassen liefert. Diese daraus erhaltenen Kunststoffe besitzen, bedingt durch die mannigfaltigen Variationsmöglichkeiten in Aufbau und Art der Endgruppen der hochmolekularen Polyurethanmassen und Polyoxymethylene und ferner bedingt durch die bei der Formgebung bei erhöhter Temperatur ablaufenden chemischen Vorgänge, Eigenschaften, die aus einer bloßen Mischung der verwendeten Ausgangsstoffe nicht zu erwarten waren.

Die erfindungsgemäßen zu Formkörpern wiederholt thermoplastisch zu verarbeitenden Formmassen enthalten bekannte hochmolekulare Polyurethanmassen auf Grundlage von Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 500 bis 4000, Polyisocyanaten und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln, und bekannte hochmolekulare Polyoxymethylene im Verhältnis von 5 : 95 bis 95 : 5 Gewichtsprozent.

Bei der thermoplastischen Verarbeitung von Polyoxymethylen tritt stets in mehr oder weniger großem Ausmaß Formaldehyd auf. Es ist bekannt, mit Hilfe von Urethanen das Formaldehyd abzufangen und eine Stabilisierung der Polyoxymethylene zu erreichen. Dabei werden N-Methylolgruppen gebildet, die in N-Methylenverbindungen übergehen. Höhermolekulare Polyurethane lassen sich dazu aber nicht verwenden, denn diese würden durch die Bildung von N-Methylolgruppen, die in N-Methylenverbindungen übergehen, vernetzt und sind dann nicht mehr plastisch. Die Eigenschaften eines derart stabilisierten Formaldehyds fallen daher ab. Überraschend ist, daß diese Vernetzung und das Unbrauchbarwerden für eine thermoplastische Verarbeitung bei den erfindungsgemäßen zu Formkörpern wiederholt thermoplastisch zu verarbeitenden Formmassen nicht eintritt, selbst wenn Formaldehyd eindeutig abspaltet, was bei jeder thermoplastischen Verarbeitung von Polyformaldehyd der Fall ist. Dies gilt um so mehr, als bekannt ist, daß hochmolekulare Polyurethanmassen mit Formaldehyd

Zu Formkörpern wiederholt thermoplastisch zu verarbeitende Formmassen

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen

Als Erfinder benannt:

Dr. Kuno Wagner, Leverkusen;
Dr. Harry Röhr, Köln

2

vernetzbar sind. Formaldehydmengen, wie sie ansonsten zu einer Vernetzung ausreichen, werden auch hier durch den thermischen Abbau der Polyoxymethylene bei der thermoplastischen Verarbeitung angeboten. Bemerkenswert ist, daß dabei keine Formaldehydvernetzung der hochmolekularen Polyurethanmassen eintritt.

Zu den hochmolekularen Polyoxymethylenen zählen beispielsweise die Polymerisate des Formaldehyds selbst, ebenso wie Mischpolymerisate des Trioxans oder Formaldehyds mit 1,3-Dioxolan, Äthylenoxyd, seinen Derivaten oder mit polymerisierbaren Vinylverbindungen. Die Polyoxymethylene haben im allgemeinen eine innere Viskosität von 0,1 bis 5, gemessen in Butyrolacton in 0,5%iger Lösung bei 150°C. Sie haben im allgemeinen ein Molekulargewicht von 4000 bis 250 000. Aus der Reihe der hochmolekularen Polyoxymethylene eignen sich besonders Polymerisate, die an ihren Endgruppen durch Acylierung oder Verätherung stabilisiert sind und eine innere Viskosität von 0,2 bis 1,5 haben. Aus dieser Gruppe der endgruppenstabilisierten Polymerisate kommt das größte Interesse den hochmolekularen Polyoxymethylenen zu, die an ihren Endgruppen echte alkoholische OH-Gruppen bzw. Mercaptogruppen aufweisen und hierdurch in der Lage sind, mit hochmolekularen Polyurethanen, die noch freie NCO-Gruppen oder verkaptete Isocyanate als eingebaute Gruppen enthalten, unter Kettenverlängerungs- bzw. Verzweigungsreaktionen zu reagieren. Derartige alkoholische OH-Endgruppen enthaltende Polyoxymethylene können in Analogie zu bekannten Verfahren durch Verätherungsreaktionen aus ω, ω' -Dihydroxypolyoxymethylenen mit bifunktionellen Alkoholen unter relativ starkem Abbau der Polyoxymethylene hergestellt sein, ferner durch Umsetzung der ω, ω' -Dihydroxypolyoxymethylene mit Glykolformal, niedermolekularen Poly-

acetalen aus Äthylenglykol und Formaldehyd, Mercaptoäthanol, Äthylenoxyd oder Propylenoxyd in Gegenwart saurer Katalysatoren. Ohne Abbau können derartige Polymerisate auf direktem Wege nach der Verfahrensweise der USA.-Patentschrift 3 027 352 durch Mischpolymerisation von Dioxan mit 1,3-Dioxolan, Äthylenoxyd, seinen Derivaten und Depolymerisation der Polymeren bis zu den beiden endständigen comonomeren Einheiten hergestellt werden. Diese Gruppe von hochmolekularen Polyoxymethylenen wird bei der Verarbeitung der erfindungsgemäßen zu Formkörpern wiederholt thermoplastisch zu verarbeitenden Formmassen bei Wahl geeigneter NCO-gruppenhaltiger hochmolekularer Polyurethane quantitativ eingebaut, wobei an die Polyurethankettensegmente Polyoxymethylenblöcke hoher Kristallinität angepfropft werden.

Zu nennen sind ferner die nach bekannten Verfahren herstellbaren Polyoxymethylendiacetate oder Polyoxymethylenäther, wie Dimethyl-, Diäthyl- oder Benzyläther. Sie sind bei erhöhter Temperatur mit den Polyurethanen homogen mischbar. Da sie primär keine funktionellen Gruppen enthalten, reagieren sie mit den Polyurethanen nur bei erhöhter Temperatur im Verlauf des Formprozesses infolge von ablaufenden Crackreaktionen, und zwar mit NH- oder Aminogruppen, Harnstoffgruppen oder leicht mit Formaldehyd vernetzbaren, eingebauten Komponenten, wie oxäthylisiertem Toluidin, und führen zu einer Erhöhung des Vernetzungsgrades der Formkörper, was sich in einer oft gewünschten Verminderung der bleibenden Dehnung gegenüber den reinen Polyurethanen bemerkbar macht.

Die Polyurethanmassen lassen sich in bekannter Weise nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren erhalten. Ihr Aufbau auf Grundlage der verschiedensten Polyisocyanate, Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von etwa 500 bis 4000 und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln, wie polyfunktionellen niedermolekularen Polyalkoholen, Polyaminen, Wasser, Hydrazinen, oxäthylierten Harnstoffen, oxäthylierten Polyphenolen oder aromatischen Polyaminen, ist bekanntlich in übersichtlicher Verfahrensweise durchführbar. Durch die Art der Reaktionskomponenten, deren Mengenverhältnis, die Temperaturführung, unterschiedlich ablaufende, katalysierte oder unkatalysierte Kettenverlängerungs- und Verzweigungsreaktionen können der Aufbau und die Art der Endgruppen der hochmolekularen Polyadditionsprodukte überaus variabel gestaltet werden.

Die bevorzugt eingesetzten Produkte sind hochmolekulare Polyurethane, die aus Polyestern, Polyäthern, wie Polyäthylenglykoläthern, Polypropylen-glykoläthern oder Polybutylenglykoläthern, Polyesteramiden, Polythioäthern oder Polyacetalen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 4000 oder deren Pfropfderivaten mit z. B. Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylchlorid und aromatischen oder aliphatischen Polyisocyanaten und Kettenverlängerungsmitteln, wie niedermolekularen Glykolen oder Wasser, hergestellt worden sind. Sie sollen bevorzugt einen relativ geringen Verzweigungsgrad besitzen und innere Viskositätswerte von 0,4 bis 2 (gemessen in Dimethylformamid bei 30°C) aufweisen; ihre Endgruppen können beispielsweise OH-, NCO-, Amino-, Hydrazin- bzw. substituierte Aminogruppen sein. Des weiteren können derartige bevorzugt verwendete Polyurethane innerhalb ihrer Ketten Uretdionringe oder ungesättigte, polymerisierbare oder mit Schwefel vernetzbare Gruppen-

rungen, wie z. B. Reste des Allylmonoglycerinäthers bzw. 1,4-Butendiols, enthalten, ferner auch Reste von Verbindungen, die einer Vernetzungsreaktion mit Formaldehyd zugänglich sind, wie z. B. von oxäthylierten aromatischen Polyphenolen, bis-hydroxyäthylisiertem Anilin, m-Toluidin, Xylidin, hydroxyalkylierten Harnstoffen, Urethanen oder Amiden.

Sofern die genannten, bevorzugt verwendeten Polyurethanmassen einen merklichen Verzweigungs- bzw. Vernetzungsgrad besitzen, ist es vorteilhaft, wenn die Verzweigungen aus thermisch leichter sich ablösenden Bindungen, wie z. B. Allophanat- oder Biuretverzweigungen bestehen, wie sie z. B. durch Verwendung von orthosubstituierten Polyisocyanaten gemäß der französischen Patentschrift 1 339 349 aufgebaut werden können. Zu nennen sind aber auch Polyurethanmassen, die nach der Verfahrensweise der französischen Patentschrift 1 358 139 mit einem Überschuss von mehr als 500% an Polyisocyanat hergestellt werden, wobei gegebenenfalls auch ungesättigte Polyhydroxylverbindungen und als Vernetzungsmittel polymerisationsfähige, monomere Vinylverbindungen mitverwendet werden können.

Die erfindungsgemäßen zu Formkörpern wiederholt thermoplastisch zu verarbeitenden Formmassen werden durch einfaches Mischen der Polyoxymethylene und der Polyurethanmassen in den gewünschten Mengenverhältnissen erhalten. Der Mischvorgang wird bis zur Homogenisierung fortgeführt, was erhöhte Temperaturen erfordert, etwa von 100 bis 200°C. Die Mischtemperatur richtet sich nach den jeweiligen Komponenten, ihren Mengenverhältnissen und ihrem thermoplastischen Verhalten. Im allgemeinen werden Temperaturen von 160 bis 180°C gebraucht. Das Mischen kann auf Walzen erfolgen, gegebenenfalls aber auch durch Zusammenschmelzen.

Das Mischungsverhältnis kann von 5 bis 95 Gewichtsprozent zu 95 bis 5 Gewichtsprozent schwanken. So wirken kleinere Mengen an Polyurethanmasse als chemisch eingebaute Weichmacher, die die Kerbschlagzähigkeit der Polyoxymethylene beträchtlich erhöhen. Vorteilhaft ist auch der Einbau von 20 bis 40 Gewichtsprozent an Polyoxymethylen in die Polyurethanmassen.

Formkörper mit etwa 40% Polyoxymethylen besitzen interessanterweise ein Maximum in der Reißfestigkeit und Bruchdehnung und zeigen hervorragende Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel sowie eine gesteigerte Quellbeständigkeit gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen. Auch die erhöhte bleibende Dehnung des thermoplastischen Polyurethans ist in günstiger Weise herabgesetzt. Die Hydrolysebeständigkeit des aus der Masse erhältlichen Formkörpers ist erhöht, da durch Alterung und Hydrolyse entstehende Aminogruppen enthaltende Polyurethanbruchstücke mit Spuren an Formaldehyd wieder in hochmolekulare, vernetzte Produkte umgewandelt werden.

Die erfindungsgemäßen zu Formkörpern wiederholt thermoplastisch zu verarbeitenden Formmassen lassen sich zu einem späteren Zeitpunkt bei erhöhter Temperatur, etwa bei 180 bis 220°C, durch Druck für etwa 1 bis 40 Minuten unter Formgebung verarbeiten. Sie sind allen für thermoplastische Massen typischen Arbeitsweisen zugänglich und können z. B. im Spritzguß durch Extrudieren oder Schweißen zu Formkörpern, Flächegebilden oder Beschichtungen verarbeitet werden.

Nach einer besonderen Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen zu Formkörpern wiederholt thermoplastisch zu verarbeitenden Formmassen Polyoxymethylene mit β -Hydroxyalkylresten und Polyurethanmassen mit freien NCO-Gruppen. Diese Massen können außerdem noch gegebenenfalls weitere Polyisocyanate, insbesondere auch Uretidiongruppen enthaltende Polyisocyanate, Schwefel oder Peroxyde, z. B. Dicumylperoxyd oder Ditertiärbutylperoxyd, enthalten.

Die erfindungsgemäß durch thermoplastische Verarbeitung erhaltenen Formkörper aus Polyurethanmassen mit oder ohne freie NCO-Gruppen und Polyoxymethylenen mit oder ohne β -Hydroxyalkylreste lassen sich wiederholt thermoplastisch verarbeiten. Eine solche Möglichkeit ist in der Praxis aus dem Grunde erstrebenswert, um Abfälle und Ausschußware noch einer Verwendung zuführen zu können. Die mechanischen Eigenschaften wiederholt thermoplastisch verarbeiteter Massen nehmen mit häufiger Wiederholung der Verarbeitung geringfügig ab, wie bekanntlich bei allen wiederholt thermoplastisch verarbeitbaren Kunststoffen zu beobachten ist.

Den erfindungsgemäßen Formmassen lassen sich ohne weiteres Wärmestabilisatoren, Antioxydantien oder Füllstoffe zusetzen.

Beispiel 1

Herstellung des Polyoxymethylens B

250 Gewichtsteile Trioxan werden in 250 Volumteilen wasserfreiem Cyclohexan in Gegenwart einer kleinen Menge von 2,5 Gewichtsteilen 1,3-Dioxolan mit 1 Gewichtsteil Bortrifluoridätherat als Katalysator mischpolymerisiert. Polymerisationstemperatur 60 bis 68°C, Dauer der Polymerisation 4 Stunden. Das erhaltene Polymerisat wird abfiltriert, mit Aceton und verdünnter, wäßriger Natriumcarbonatlösung, destilliertem Wasser und schließlich mit Methylenchlorid mehrfach gewaschen und getrocknet. Das getrocknete Polymerisat wird anschließend bei 160°C mehrere Stunden im Vakuum erhitzt, wobei das Polymerisat

bis zu den ersten beiden endständigen Comonomeren-einheiten abgebaut und ein Produkt mit endständigen β -Hydroxyäthylgruppen erhalten wird (Gewichtsverlust 32% abgespaltener Formaldehyd).

Herstellung des Polyurethans A

200 Gewichtsteile eines Polyesters aus Adipinsäure und Äthylenglykol (OH-Zahl 56) werden nach erfolgter Entwässerung im Vakuum bei 110°C mit 160 Gewichtsteilen Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat umgesetzt. Nach dem Abkühlen auf 100°C werden 46 Gewichtsteile 1,4-Butandiol eingerührt und die erhaltene Mischung auf eine auf 90°C geheizte Platte gegossen. Nach 2 Minuten wird die so erhaltene Platte bei Raumtemperatur abgekühlt und anschließend granuliert.

Polyurethan A wird auf einer Mischwalze (Temperatur 170 bis 180°C) mit den in Tabelle I angegebenen Gewichtsmengen des Polyoxymethylens B, das als Wärmestabilisator 1% eines Polyamids aus polymerisiertem Caprolactam und 0,5% 2,6-Di-tert.-butylphenol als Antioxydationsmittel enthält, homogen vermischt.

Tabelle I

Nr.	Gewichtsteile Polyoxymethylen B	Gewichtsprozent	Gewichtsteile Polyurethan A	Gewichtsprozent
1	60	30	140	70
2	80	40	120	60
3	120	60	80	40
4	140	70	60	30
5	180	90	20	10

Die thermoplastisch verformbaren Formmassen gemäß Tabelle I werden unter Wärme und Druck zu einer homogenen Preßplatte verpreßt. Die erhaltenen Prüfkörper besitzen folgende mechanischen Eigenschaften:

Tabelle II

Preßplatten	Kerbschlagzähigkeit cm kp/cm ²	Biegefestigkeit kp/cm ²	Reißfestigkeit kp/cm ²	Bruchdehnung %	Kugleindruckhärte kp/cm ²	Martensgrad °C	Vicatgrad °C
Polyoxymethylen B } zum Vergleich { Polyurethan A	4,4 — ¹⁾	975 —	654 341	54 500	1365 bis 1295 —	70 —	180 —
Gewichtsverhältnis B : A							
30 : 70	— ¹⁾	176	410	399	163 bis 152	—	96
40 : 60	— ¹⁾	241	476	476	258 bis 240	—	101
60 : 40	30,7	346	376	368	470 bis 435	36	145
70 : 30	19,4	485	398	144	700 bis 650	48	160
90 : 10	7,5	800	530	60	1130 bis 1070	61	168

Die Prüfkörper besitzen ferner eine gegenüber der bleibenden Dehnung des Polyurethans von 57% wesentlich reduzierte bleibende Dehnung von 3 bis 4%.

¹⁾ Wegen hoher Elastizität nicht meßbar.

Beispiel 2

Je 140 Gewichtsteile des Polyurethans A werden mit je 60 Gewichtsteilen Polyoxymethylendiäacetat (C) bzw. Polyoxymethylendimethyläther (D) vermischt. Die inneren Viskositäten von C und D, gemessen in

Butyrolacton bei 150°C in 0,5%iger Lösung betragen: C) $\eta_i = 0,81$, D) $\eta_i = 0,62$. Nach der Verformung zu einer Preßplatte gemäß den Bedingungen des Beispiels 1 erhält man homogene, blasenfreie Prüfkörper mit den mechanischen Eigenschaften der Tabelle III und einer guten Quellbeständigkeit gegenüber ver-

schiedenen organischen Lösungsmitteln, vorteilhafterweise auch gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Tabelle III

	Biege- festigkeit kp/cm ²	Reiß- festigkeit kp/cm ²	Bruch- dehnung %	Bleibende Dehnung cm
A + C	180	408	405	5
A + D	171	420	395	8

Beispiel 3

Herstellung des Polyurethans E

In 1 kg eines Glykol-Adipinsäure-Polyesters (OH-Zahl 51) werden nach dem Entwässern bei 130°C 174 Gewichtsteile Tolylendiisocyanat eingerührt, etwa 20 Minuten auf 120 bis 130°C erwärmt und sodann unter intensivem Rühren bei 100 bis 110°C 10 ccm Wasser zugegeben. Nach einigen Sekunden setzt die Reaktion unter CO₂-Entwicklung ein. Man gießt die viskose Schmelze auf Bleche und heizt 24 Stunden bei 90°C nach. Es entsteht eine elastische Polyurethan-
masse, die in einer Mühle zu einem weißen Pulver vermahlen wird.

Herstellung des Polyurethans F

In 1000 Gewichtsteilen bei 130°C/12 Torr entwässerten Adipinsäure-Glykol-Polyesters (OH-Zahl 55) werden 50 Gewichtsteile dimeres 2,4-Tolylendiisocyanat unter 95°C bis zur Auflösung eingerührt. Nach erfolgter Lösung werden 180 Gewichtsteile Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat bei 90°C zugegeben und anschließend 33,5 Gewichtsteile 1,4-Butandiol als Kettenverlängerer. Notfalls wird durch Kühlung die Reaktionstemperatur unter 95°C gehalten. Die klare Schmelze wird in Formen gegossen, 2 1/2 Stunden bei 85 bis 95°C ausgeheizt und die lagerfähige, auf Kautschukmischwalzen zu einem glatten Fell walzbare Polyurethanmasse kalt entformt.

80 Gewichtsteile Polyoxymethylen B werden auf einer Mischwalze bei 170 bis 180°C mit je 120 Gewichtsteilen folgender Polyurethanmassen homogen vermischt:

1. Polyurethan E.
2. Polyurethan A unter Ersatz des Diphenylmethan-4,4'-diisocyanates durch 1,4-Phenylendiisocyanat.
3. Polyurethan F.
4. Polyurethan A, wobei 9 Gewichtsteile 1,4-Butandiol durch 1,8 Gewichtsteile Wasser ersetzt sind.
5. Polyurethan A, wobei der Polyester durch einen Polythioäther aus Thiodiglykol und Triäthylenglykol (70 : 30) ersetzt ist (OH-Zahl 56).

6. Polyurethan A unter Ersatz von 9 Gewichtsteilen 1,4-Butandiol durch 19 Gewichtsteile Bis-β-hydroxyäthyl-m-toluidin.

7. Polyurethan A, wobei der Polyester durch einen Polybutylenglykoläther ersetzt ist (OH-Zahl 56).

Aus den thermoplastisch verformbaren Massen erhält man nach den Bedingungen des Beispiels 1 homogene, blasenfreie Formkörper mit hoher Beständigkeit und Quellbeständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln und mit mechanischen Eigenschaften, die etwa den Werten der Tabelle II, Zeile 4, entsprechen und bleibende Dehnungen von 3 bis 8% aufweisen.

Beispiel 4

60 Gewichtsteile Polyurethan A werden auf einer Mischwalze bei 170°C mit 40 Gewichtsteilen Polyoxymethylen D, dem als Wärmestabilisator 1% eines Polyamids aus polymerisiertem Caprolactam und 0,5% 2,6-Di-tert-butylphenol als Antioxydationsmittel beigemischt sind, homogen vermischt. Die Masse wird unter Wärme und Druck zu einem homogenen Formkörper verpreßt. Abfälle davon und/oder die zerkleinerten Formkörper lassen sich erneut unter Wärme und Druck zu einem homogenen Formkörper mit folgenden mechanischen Eigenschaften verpressen:

Biegefestigkeit	220 Kp/cm ²
Reißfestigkeit	455 Kp/cm ²
Bruchdehnung	430%
Kugeldruckhärte	260 bis 240 Kp/cm ²
Vicatgrad	100°C

Patentansprüche:

1. Zu Formkörpern wiederholt thermoplastisch zu verarbeitende Formmasse, enthaltend bekannte hochmolekulare Polyurethanmassen auf Grundlage von Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 500 bis 4000, Polyisocyanaten und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln, und bekannte hochmolekulare Polyoxymethylene im Verhältnis von 5 : 95 Gewichtsprozent bis 95 : 5 Gewichtsprozent.

2. Zu Formkörpern wiederholt thermoplastisch zu verarbeitende Formmasse nach Anspruch 1, enthaltend Polyoxymethylene mit β-Hydroxyalkylresten und Polyurethanmassen mit freien NCO-Gruppen, sowie gegebenenfalls weitere Polyisocyanate, Schwefel oder Peroxyde.

In Betracht gezogene Druckschriften:

USA.-Patentschrift Nr. 2 296 249;
„Hochmolekulare Chemie“, 40 (1960), August, S. 101 bis 117.